

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 56-129044

(43)Date of publication of application : 08.10.1981

(51)Int.Cl.

B01J 35/04
 F01N 3/28
 F28F 21/04
 // B01D 53/36

(21)Application number : 55-032233

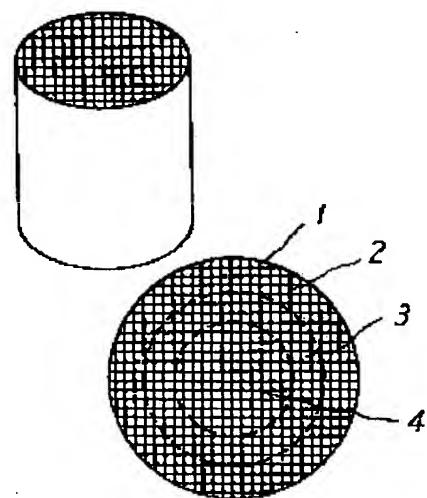
(71)Applicant : NGK INSULATORS LTD

(22)Date of filing : 14.03.1980

(72)Inventor : MOCHIDA SHIGERU
OGASAWARA TAKAYUKI**(54) THERMAL SHOCK RESISTANT CERAMIC HONEYCOMB STRUCTURE****(57)Abstract:**

PURPOSE: To enhance thermal shock resistance and heat resistance by applying a coating layer having heat expansion coefficient lower than that of a substrate material forming the ceramic honeycomb structure on a predetermined partition wall of a cross area of honeycomb flow passage over a total flow passage length.

CONSTITUTION: A sludge like composition obtained by subjecting a ceramic stock material to the wet type grinding is applied to a predetermined part of a honeycomb by an immersion, a coating or a spraying method and, thereafter, the baking is carried out to coat a coating layer having heat expansion coefficient lower than that of a structure substrate on an outer peripheral wall of the honeycomb structure over a total flow passage length and, thereby, the thermal shock resistant ceramic honeycomb structure is formed. Because the obtained honeycomb structure is coated by the coating layer wherein an outer peripheral portion has heat expansion coefficient lower than that of the central part of the cross area of said flow passage, tensile stress with the central part and the outer peripheral part when a temp. is raised is alleviated by internal compression stress and, thereby, the thermal shock resistance is enhanced.



⑫ 公開特許公報 (A)

昭56-129044

⑤Int. Cl.³
 B 01 J 35/04
 F 01 N 3/28
 F 28 F 21/04
 // B 01 D 53/36

識別記号

府内整理番号
 7624-4G
 6718-3G
 7380-3L
 7404-4D

④公開 昭和56年(1981)10月8日
 発明の数 1
 審査請求 未請求

(全4頁)

⑤耐熱衝撃性セラミックハニカム構造体

⑦発明者 小笠原孝之

江南市藤ヶ丘三丁目1番地

②特願 昭55-32233

⑧出願人 日本碍子株式会社

③出願 昭55(1980)3月14日

名古屋市瑞穂区須田町2番56号

⑨発明者 持田滋

⑩代理人 弁理士 杉村暁秀 外1名

八王子市長房町196番地10

明細書

1. 発明の名称 耐熱衝撃性セラミックハニカム構造体

2. 特許請求の範囲

1. 互いに平行な多数の貫通孔より成るセラミックハニカム構造体において、その構造体を形成する素地より低い熱膨脹係数をもつ被覆層を、ハニカム流路断面の所定部分の隔壁上に全流路長さにわたり施したことを特徴とする耐熱衝撃性セラミックハニカム構造体。

2. セラミックハニカム構造体の流路断面において外周部から中心に向って所定の距離にわたり隔壁の流路隔壁上に全流路長さにわたりハニカム構造体を形成する素地より低い熱膨脹係数をもつ被覆層を施した特許請求の範囲第1項記載の耐熱衝撃性セラミックハニカム構造体。

3. ハニカム構造体を形成する素地より低い熱膨脹係数をもつ被覆層をハニカム構造体の外周壁上に施した特許請求の範囲第2項記載の

耐熱衝撃性セラミックハニカム構造体。

4. ハニカム構造体を形成する素地より低い熱膨脹係数をもち、ハニカム構造体の流路断面における外周部から中心部に向って順次熱膨脹係数が高くなるような被覆を施した特許請求の範囲第2項記載の耐熱衝撃性セラミックハニカム構造体。

3. 発明の詳細な説明

本発明は、内燃機関等の排気ガス浄化用触媒相体あるいは熱交換器等に用いられるセラミックハニカム構造体に関するものであり、さらに詳しくは耐熱衝撃性、耐熱性に優れたセラミックハニカム構造体に関するものである。

近年、セラミックハニカムは例えば自動車排気ガス浄化用触媒相体として広く用いられているが、その使用条件が苛酷な場合、急熱急冷の熱衝撃によつて破壊に至るケースが見られることがある。特に急熱昇温時には、ハニカム構造体の温度分布は、排ガスの流れの不均一さと外周部での外気にによる冷却のため中心部では温度が高く外周部では

低い傾向となり中心部には圧縮応力を生じ外周部には引張応力が発生する。セラミックは一般に圧縮応力に対しては強いが、引張応力に対しては比較的弱いため、温度分布に起因した外周部での引張応力がハニカム相体の破壊強度をこえるような場合破壊にいたる。

このため、セラミックハニカム相体の熱膨脹係数を低くして発生応力を小さくしたり、機械的強度を上げる等の対策がとられているが必ずしも十分とはいえない。

また、外周壁に各種形状のミソあるいは切込みを設けたり、応力がかかつたときその応力を緩和できるようにハニカムのセル形状を柔軟な構造にしたもののが考案されている。しかし、これらは機械的強度が低下し、不具合を招く欠点があつた。

本発明は、これらの欠点を克服した、機械的強度の低下がなく優れた耐熱衝撃性と耐熱性をもつセラミックハニカム構造体を得るためになされたもので、互いに平行な多数の貫通孔より成るセラミックハニカム構造体において、その構造体を形

(3)

向上には寄与しない。

本発明の耐熱衝撃性セラミックハニカム構造体における被覆層は、ハニカム構造体を構成する素地より低い熱膨脹係数を持つように調整された耐火性のある被覆層であり、一般にはセラミック原料を湿式粉碎し、泥しよう状態にしたものを作り、ハニカムの所定部分に浸漬法、漬布法、スプレー法等により施し、その後焼成して所定の熱膨脹係数を持つ被覆層を形成させる。被覆層は触媒相体としてのハニカム構造体に施すものであり所定の気孔率をもつことが必要であるが、特に外周部近傍に施す被覆層は触媒反応に寄与するといどが少ない場合、必ずしも多孔質であることは必要でなく、ハニカム素地より低い熱膨脹係数をもつガラス質被覆であつてもよい。

第1図はハニカム構造体、第2図は被覆層を施す部位を模式的に示したものである。第2図は第1図のハニカム構造体の排ガス流路に垂直な切断面を示したものであり、1は被覆層を外周壁上に施す場合の部位を示し、2は外周壁および中心部

成する素地より低い熱膨脹係数をもつ被覆層を、ハニカム流路断面の所定部分の隔壁上に全流路長さにわたり被覆した耐熱衝撃性セラミックハニカム構造体である。

本発明のハニカム構造体はその流路断面の中央部にくらべ外周部がより低い熱膨脹係数をもつ被覆層でおおわれているため、ハニカム相体として焼成されたものは中央部にくらべ外周部には圧縮応力が内在している。このため、特に昇温時に中央部と外周部における温度分布の差から発生する外周部での引張応力がこの内在圧縮応力により緩和され耐熱衝撃性が向上するものである。これらの場合、最外周部の流路に設ける被覆層の熱膨脹係数は中央部のハニカム素地の熱膨脹係数の30%から70%の範囲にあることが望ましい。すなわち、30%以下の熱膨脹係数の場合は中央部との熱膨脹差が大きくなりすぎ被覆層が剥離しやすくなる。また70%以上の熱膨脹係数の場合は逆に中央部との熱膨脹の差が小さく十分な内在圧縮応力を外周部に生じさせることができず、耐熱衝撃性の

(4)

に向つて所定の距離にわたり環状に被覆を施す場合の部位、3は2の内側にさらに2とは異なる被覆を環状に施す場合の部位を示す。4は被覆層を施さない相体部分である。なお第2図の点線は環状部分を区別するための仮想的な線である。

以下に本発明の具体的な実施例を示す。

実施例 1

断面形状が円であり、その直径が93mm、長さ100mm、貫通孔の形状が4角でその一边の長さが1.2mm、隔壁の厚さが0.30mmのマライト質ハニカム形状触媒相体を用い、その外周壁を含んで中心に向つて巾9mmの環状部分の流路壁上にその流路全長にわたつてセラミック泥しよう(1)を被覆し、1350°Cで焼成した。被覆部位は模式的には第2図の1と2で示される。用いた泥しよう(1)は滑石37重量%、粘土2%重量%、アルミナ20重量%、長石16重量%を混合し、水分5重量%で湿式粉碎したものを利用した。焼成後のハニカム形状触媒相体および被覆層の熱膨脹係数はそれぞれ $4.6 \times 10^{-6}/\text{°C}$, $2.5 \times 10^{-6}/\text{°C}$ であった。

(5)

次にこの試料を金剛製の触媒コンバーター容器に入れ、一端よりプロパンガスバーナーより排出される高温ガスを流通させ、担体のガス流入面での最高ガス温度が所定の温度になるようバーナー燃焼条件を調節し、加熱を5分継続し、その後ガスを停止し5分間冷却した。このサイクルを5回くり返し、容器より担体をとり出し、クラックの有無を調査し、クラックのない場合は更に加熱最高温度を2℃上昇させて同じ加熱冷却サイクルを行つた。耐熱衝撃性の評価はクラックが検出された条件での加熱温度で表示した。

前記した試料の耐熱衝撃温度は650℃であつた。一方比較用として試験した、全く被覆を施さない同一形状・材質のハニカム担体は耐熱衝撃温度が450℃であり、本発明による耐熱衝撃温度の向上は200℃であつた。

実施例 2

断面形状が円でありその直径が80mm、長さ100mm、貫通孔の形状が4角で、その一边の長さが0.9mm、隔壁の厚さが0.15mmのムライト質ハニカム形状

(7)

向つて10mmの巾の環状部分の流路にその全長にわたりてセラミック泥しよう(b)を被覆し、さらに(c)を被覆した最外環状部分の内側で20mmの巾の環状部分にセラミック泥しよう(b)を被覆し1370℃で焼成した(被覆した部位は模式的には第2図の1, 2, 3で示される。)。用いたセラミック泥しよう(b)は滑石50重量%、アルミナ24重量%、カオリン36重量%を混合し、水分45%で湿式粉碎したもの用い、泥しよう(b)は滑石52重量%、アルミナ24重量%、カオリン24重量%を混合し、水分45%で湿式粉碎したもの用いた。焼成後の担体、被覆層(c)、被覆層(d)の熱膨脹係数はそれぞれ $4.8 \times 10^{-6}/\text{°C}$, $1.8 \times 10^{-6}/\text{°C}$, $2.9 \times 10^{-6}/\text{°C}$ であつた。

次にこの試料を実施例1と同様にバーナーによる耐熱衝撃試験を行つた。その結果、耐熱衝撃温度は675℃であつた。一方比較用として被覆処理を施さない同一形状・材質のハニカム形状触媒担体は425℃であり本発明による耐熱衝撃温度の向上は250℃であつた。

(9)

触媒担体を用い、その外周壁にセラミック泥しよう(b)を被覆し、1360℃で焼成した。被覆部位は模式的には第2図の1で示される。泥しよう(b)は滑石50重量%、アルミナ24重量%、カオリン29重量%を混合し、水分45%で湿式粉碎したもの用いた。ハニカム形状触媒担体および被覆層の熱膨脹係数はそれぞれ $4.9 \times 10^{-6}/\text{°C}$, $2.2 \times 10^{-6}/\text{°C}$ であつた。

次にこの試料を実施例1と同様にバーナーによる耐熱衝撃試験を行つた。その結果耐熱衝撃温度は650℃であつた。一方比較用として被覆処理を施さない同一形状・材質のハニカム形状触媒担体は475℃であり、本発明による耐熱衝撃温度の向上は175℃であつた。

実施例 3

断面形状が円であり、焼成後にその直径が120mm、長さ110mm、貫通孔の形状が4角でその一边の長さが1.1mm、隔壁の厚さが0.18mmになるように調整したムライト質ハニカム形状触媒担体を抽出し、乾燥した。ついでその外周壁を含み中心に

(8)

実施例 4

断面形状が梢円形であり長径が170mm、短径が80mm、長さ90mm、貫通孔の形状が4角でその一边の長さが1.1mm、隔壁の厚さが0.20mmのコージエライト質ハニカム形状触媒担体を用い、その外周壁を含み中心に向つて30mmの巾の環状部分の流路壁にセラミック泥しよう(b)を被覆し、1370℃で焼成した。用いた泥しよう(b)は滑石39重量%、アルミナ13重量%、カオリン48重量%を混合し、水分45%で湿式粉碎したものである。焼成後のハニカム形状触媒担体および被覆層の熱膨脹係数はそれぞれ $2.2 \times 10^{-6}/\text{°C}$, $1.4 \times 10^{-6}/\text{°C}$ であつた。実施例1と同様の耐熱衝撃試験を行つた結果、その耐熱衝撃温度は1000℃であり、被覆をしない同一形状・材質の試料は900℃であつた。

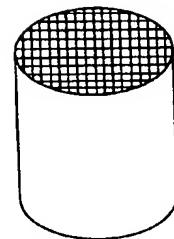
以上のべた如く、本発明はセラミックハニカム形状触媒担体の耐熱衝撃性を格段に向上させるものであり、特にムライトなど耐熱温度は高いが、熱膨脹係数が高く、従来巾広く使用されるにいたらなかつた材料を用いてもその耐熱衝撃性が十分

良好であることから時に使用条件の厳しい内燃機
関排ガス浄化用コンバーターに使用する上で有効
であり、公害防止の観点から極めて有用である。

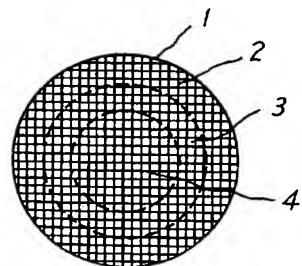
《図面の簡単な説明

第1図はセラミックハニカム構造体の斜視図、
第2図は第1図のセラミックハニカムの流路方向に
垂直に切った断面である。
1…外周端部分、2, 3…環状帯、4…円形領域
域。

第1図



第2図



特許出願人 日本碍子株式会社

代理人弁理士 杉村 喜秀

同 弁理士 杉村 製作